PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/24886
A61K 7/13	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. September 1995 (21.09.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00848

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. März 1995 (08.03.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 09 143.5 17. März 1994 (17.03.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MÖLLER, Hinrich [DE/DE]; Haydnstrasse 27, D-40789 Monheim (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, SI, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ISATIN DERIVATIVES FOR DYEING KERATIN-CONTAINING FIBRES

(54) Bezeichnung: ISATINDERIVATE ZUM FÄRBEN VON KERATINHALTIGEN FASERN

(57) Abstract

The use of certain N-substituted isatin derivatives is disclosed for dyeing keratin-containing fibres, in particular human hair, as well as dyes that contain these isatin derivatives, in particular those dyes that contain the disclosed isatin derivatives combined with certain aminofunctional compounds.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von bestimmten N-substituierten Isatinderivaten zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, sowie diese Isatinderivate enthaltende Färbemittel. Besonders beansprucht werden Färbemittel, die o.g. Isatinderivate in Kombination mit bestimmten aminofunktionellen Verbindungen enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Isatinderivate zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von bestimmten N-substituierten Isatinderivaten zum Färben von keratinhaltigen Fasen sowie diese Isatinderivate enthaltende Färbemittel.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2, was häufig Schädigungen der Faser zur Folge hat. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

...

Färbesysteme auf Basis von Isatin oder Isatinderivaten bieten hier eine Alternative. Isatin ist als Direktfarbstoff zum Färben von Keratinfasern alleine oder in Kombination mit Chinonfarbstoffen in der deutschen Offenlegungsschrift DE 36 35 147 A1 beschrieben worden. Die Variationsbreite der erzielbaren Nuancen ist jedoch beschränkt. In den allermeisten Fällen erhält man eine goldfarbene Färbung.

Ein weiteres isatinhaltiges Färbesystem wird in der europäischen Offenlegungsschrift EP 359 465 A2 beschrieben. Hier wird die Färbung mit Hilfe eines aus der Reaktion eines Isatins mit einem Anilinderivat entstehenden Ketimins (Schiffsche Base) erzielt. Das Ketimin wird entweder als solches auf keratinische Fasern aufgebracht und entwickelt dort eine Färbung, oder aber eine aus einem Isatin und einem Anilinderivat bestehende Mischung wird auf die Faser aufgebracht und bildet zunächst "in situ" das Ketimin, woraufhin sich auf der Faser die Färbung entwickelt.

Die europäische Offenlegungsschrift EP 497 697 A1 beschreibt Haarfärbemittel auf Basis von Isatinen und Aminoindolen oder -indolinen mit primärer Aminogruppe, wobei sich in einer Kondensationsreaktion Schiffsche Basen bilden.

Die europäische Offenlegungsschrift EP 0 502 783 A1 beschreibt Haarfärbemittel, die Isatine und Aminopyridine oder Isatine und Aminopyrimidine mit primärer Aminogruppe enthalten.

Die europäische Offenlegungsschrift EP 0 502 784 A1 beschreibt Haarfärbemittel, die Isatine und substituierte Diamine oder Aminophenole oder aber Isatine und (Bisaryl)-alkylendiamine enthalten.

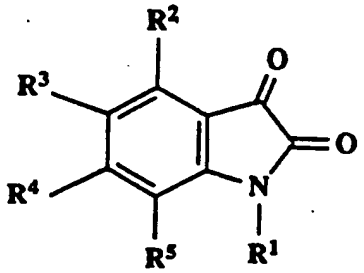
Die mit diesen Isatinen erzielbaren Haarausfärbungen sind jedoch im Hinblick auf die Brillanz der Farben und Farbintensitäten nicht immer zufriedenstellend.

...

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Haarfärbesysteme auf Basis von Isatinen zu finden, die besonders farbintensive Ausfärbungen ergeben. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bestimmte N-substituierte Isatinderivate diesen Anforderungen in hervorragender Weise genügen und sich hervorragend zum Färben von Keratinfasern eignen.

Als keratinhaltige Fasern kommen z.B. Wolle, Pelze, Felle und menschliche Haare in Betracht. Die unten näher bezeichneten N-substituierten Isatinderivate können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z.B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z.B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z.B. Polyamid-, Polyacrylnitril,-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Isatinderivaten der Formel I

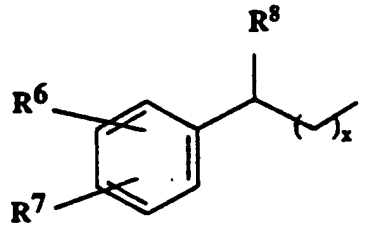


(I),

wobei R^1 für eine Hydroxy-, eine gegebenenfalls mit C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl substituierte Aminogruppe, eine C_3-C_8-Alkenyl-, Dihydroxy-(C_3-C_6)-alkyl-, Trihydroxy-(C_4-C_6)-alkyl-, Tetrahydroxy-(C_5-C_6)-alkyl-, Pentahydroxy-C_6-alkyl-, C_2-C_4-Aminoalkyl-, C_1-C_4-Sulfoalkylgruppe, einen gegebenenfalls mit C_1-C_4-Alkyl substituierten 2-Furylmethyl-, 2-Thienylmethyl-, 2-Pyridylmethyl-, 3-Pyridylmethyl-,

...

4-Pyridylmethylrest oder eine Aralkylgruppe der Formel (II) steht



(II),

in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoffe, Halogenatome, Hydroxygruppen, Aminogruppen, die gegebenenfalls mit C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl substituiert sein können, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen, Carboxygruppen oder Sulfogruppen stehen und R^8 für Wasserstoff, eine C_1-C_4-Alkylgruppe, oder eine C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppe stehen und x 0, 1 oder 2 bedeutet,
und R^2, R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoffe, Hydroxygruppen, Halogenatome, Nitrogruppen, Sulfogruppen, Carboxylgruppen, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen oder NR^9R^{10}-Gruppen bedeuten wobei R^9 und R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4-Alkylgruppen oder C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen darstellen, und zwei benachbarte Gruppen R^3, R^4 und R^5 auch eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen können, und deren wasserlöslichen Salzen zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Als wasserlösliche Salze sind ohne Einschränkung z.B. die Alkali- oder Ammoniumsalze von sauren Isatinen der Formel I bzw. die Hydrochloride, Hydrobromide oder Hydrogensulfate von basischen Isatinen der Formel I zu nennen.

Die Isatine der Formel I sind entweder literaturbekannte Verbindungen oder lassen sich durch literaturbekannte Standardsynthesen

...

darstellen, u.a. durch Reaktion von Isatin bzw. im Benzolkern substituierten Isatin-Derivaten oder ihren Natriumsalzen mit entsprechenden Halogen- oder Epoxyverbindungen. Beispiele für Isatine der Formel I sind N-(2,3-Dihydroxypropyl)-, N-(2-Sulfoethyl)-, (3-Sulfopropyl)-, N-Allyl-, N-(2-Dimethylamino)-, N-(2-Pyrrolidino)-, N-(2-Piperidino)-, (2-Morpholinoethyl)-, N-(2-Furylmethyl)-, N-(2-Thienylmethyl)-, N-(2-, N-(3- oder N-(4-Pyridylmethyl)-isatin, N-Allylisatin-5-sulfonsäure, 5-Chlor-, 5-Methyl-N-(hydroxyethyl)-isatin, 5,7-Dichlor-, 5-Nitro-N-allylisatin und die Alkalisalze der sauren Verbindungen.

Vorzugsweise werden zum Färben von keratinhaltigen Fasern diejenigen Isatinderivate der Formel I verwendet, in denen R^1 für eine Allylgruppe, eine Hydroxygruppe oder eine 2-Sulfoethyl- oder -propylgruppe steht und R^2 bis R^5 Wasserstoffe bedeuten.

Die Isatinderivate der Formel I ergeben Nuancen im Gelb-Bereich. Besonders brillante Färbungen im Gelb-, Rot-, Violett- und Schwarzbereich mit guten Echtheitseigenschaften (Lichtechtheit, Waschechtheit, Reibechtheit) werden erzielt, wenn die Isatinderivate der Formel I gemeinsam mit aminogruppenhaltigen Verbindungen, z.B. primären aliphatischen Aminen, die in der C-Kette mindestens eine zusätzliche Amino- oder C_1-C_4-Alkoxygruppe tragen, Di- und Trihydroxyaromaten, z.B. Pyrogallol, Hydroxyhydrochinon, Phloroglucin, Resorcin, 2-, 4-Methylresorsin, 3-Dimethylaminophenol oder gemeinsam mit heterocyclischen aromatischen Verbindungen verwendet werden.

Besonders geeignete amonogruppenhaltige Verbindungen sind Aminosäuren und Oligopeptide. Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I und mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid.

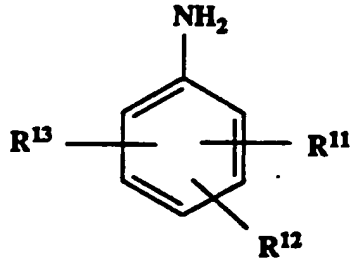
...

Als Aminosäuren kommen alle natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren in Frage, z.B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z.B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden.

Geeignete Oligopeptide sind alle aus natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren aufgebauten Oligopeptide. Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z.B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen.

Zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Färbemitteln eignen sich jedoch besonders diejenigen Aminosäuren oder Oligopeptide, die ausgewählt sind aus der Gruppe Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure, Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, 3,4-Dihydroxyphenylalanin, Serin, Ornithin, Threonin, Glutathion.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I und mindestens ein aromatisches Amin der Formel III



(III),

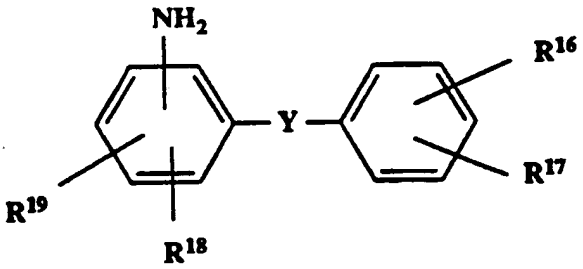
...

wobei R^{11}, R^{12} und R^{13} Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen, Hydroxygruppen, C_2-C_4-Hydr xyalkylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen, C_1-C_4-Aminoalkylgruppen oder $NR^{14}R^{15}$-Gruppen darstellen, wobei R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, Arylgruppen, oder C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen stehen,
wobei zwei der Gruppen R^{11}, R^{12} und R^{13} gemeinsam auch einen ankondensierten Benzolring bilden können, der gegebenenfalls mit C_1-C_4-Alkyl, Hydroxy, Carboxyl, Sulfo, C_1-C_4-Aminoalkyl oder Amino substituiert ist.

Beispiele sind z. B. p-Phenylendiamin, 3-Amino-6-methylphenol, o-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, 1,5-, 1,8-, 2,3-Diaminonaphthalin, 6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure, 4-Amino-, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4-Aminodiphenylamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Dimethylamino-anilin.

Bevorzugt sind diejenigen Färbemittel, in denen das aromatische Amin der Formel III ausgewählt ist aus der Gruppe p-Toluylendiamin, 4-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 3,4-Diaminobenzoesäure, 1-(ß-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobezol.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I und mindestens ein aromatisches Amin der Formel IV



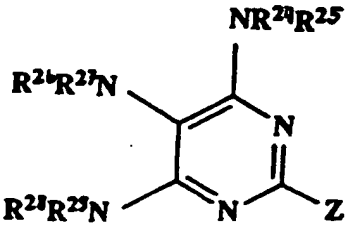
(IV),

...

wobei Y für eine direkte Bindung oder für eine Gruppe CO, SO, O, S, NR^{20} mit R^{20} gleich Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder C_2-C_4-Hydroxyalkyl oder $O-(CH_2-Z-CH_2-O)_m$ steht, wobei Z für eine direkte Bindung, eine Gruppe CH_2, CHOH oder $CH_2OC_2H_4OCH_2$ steht, und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet oder Y auch eine gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die gegebenenfalls durch OH substituiert sein kann, bedeutet und R^{16}, R^{17}, R^{18} und R^{19} Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen, C_2-C_4-(C_1-C_4-Alkoxy)-alkylgruppen oder Gruppen $NR^{21}R^{22}$ oder OR^{23} darstellen, wobei R^{21}, R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen, C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen oder C_2-C_4-(C_1-C_4-Alkoxy)-alkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß jeweils mindestens eine der Gruppen R^{16} und R^{17} und eine der Gruppen R^{18} und R^{19} eine Gruppe $NR^{21}R^{22}$ oder OR^{23} darstellt.

Bevorzugt sind diejenigen Färbemittel, in denen das aromatische Amin der Formel III 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan oder 4,4'-Diaminodiphenylamin ist.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I und mindestens ein Aminopyrimidin der Formel V



(V),

wobei R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28} und R^{29} unabhängig voneinander Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen oder C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen darstellen und Z für Wasserstoff, eine OH- oder eine $NR^{30}R^{31}$-Gruppe steht, in

...

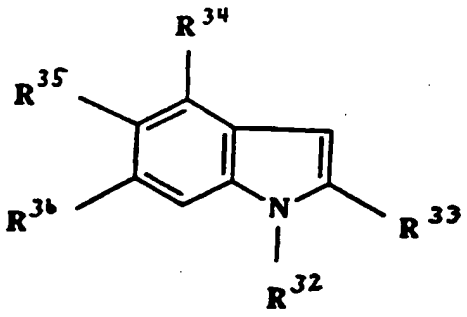
der R^{30} und R^{31} unabhängig voneinander Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen oder C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen darstellen.

Bevorzugt sind dabei diejenigen Färbemittel, in denen unsubstituiertes 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin eingesetzt wird.

Weitere gemeinsam mit Isatinderivaten der Formel I zu verwendende Substanzen sind Heterocyclen z.B. Pyrrol, 2,5-Dimethyl-3-ethylpyrrol, 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diamino-pyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol. Besonders eignen sich jedoch Indol- und Indolinderivate.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I und

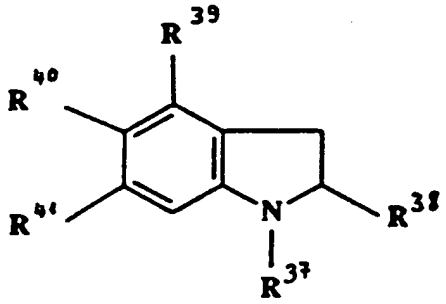
- mindestens ein Indolderivat der Formel VIa



(VIa),

...

wobei R^{32} Wasserstoff, eine C_1-C_4-Alkyl- oder C_2-C_4-Acylgruppe, R^{33} Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe bedeutet und R^{34}, R^{35} und R^{36} Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_2-C_4-Acyloxygruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen oder C_1-C_4-Alkoxygruppen darstellen, oder mindestens ein Indolinderivat der Formel VIb



(VIb),

wobei R^{37} Wasserstoff, eine C_1-C_4-Alkyl- oder C_2-C_4-Acylgruppe, R^{38} Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe bedeutet und R^{39}, R^{40} und R^{41} Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_2-C_4-Acyloxygruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen oder C_1-C_4-Alkoxygruppen darstellen.

Bevorzugt sind diejenigen Färbemittel, in denen das Indolderivat der Formel Va bzw. das Indolinderivat der Formel Vb ausgewählt ist aus der Gruppe 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Diacetoxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 5,6-Dihydroxyindolin.

In allen erfindungsgemäßen Färbemitteln können mehrere verschiedene Isatinderivate der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Aminosäuren bzw. Oligopeptide sowie mehrere verschiedene Verbindungen der Formeln III, IV, V, VIa und VIb gemeinsam verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren.

...

Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die erfindungsgemäßen Färbemittel in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z.B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Die Isatine der Formel I sowie die Aminosäuren und Oligopeptide bzw. die Verbindungen der Formeln III, IV, V, VIa und VIb sind dabei in einer Menge von jeweils 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Färbemittelzubereitung, enthalten.

Der wasserhaltige kosmetische Träger enthält üblicherweise Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z.B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α-Olefinsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylglycoside, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartialglyceride und Fettsäurealkanolamide; Verdickungsmittel, z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Paraffinöle, Fettsäureester und andere Fettkomponenten in emulgierter Form; wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, z. B. Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Guar-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen und Pektin, biosynthetische Gummen, z.B. Xanthan-Gummi und Dextrane, synthetische Gummen, z. B. Agar-Agar und Algin, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, modifizierte Cellulosemoleküle, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide, z.B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, haarpflegende Zusätze, wie z.B. wasserlösliche kationische Polymere, anionische Polymere, nichtionische Polymere, amphotere oder zwitterionische Polymere, Pantothensäure, Vitamine, Pflanzenextrakte oder Cholesterin, pH-Stellmittel, Komplexbildner und Parfumöle sowie Reduktionsmittel zur

...

Stabilisierung der Inhaltsstoffe, z. B. Ascorbinsäure, schließlich können auch Farbstoffe zum Einfärben der kosmetischen Zubereitungen enthalten sein.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9. Bei Verwendung von luftoxidablen Komponenten wie z.B. 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und deren Derivaten ist ein schwach alkalischer pH-Wert von 7 - 11, vorzugsweise 8 - 10, vorteilhaft.

Zum Haarefärben werden die erfindungsgemäßen Färbemittel in Form des wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und dann ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarsphampoo ausgewaschen.

Wenn die erfindungsgemäßen Färbemittel in Form einer wasserhaltigen kosmetischen Zubereitung vorliegen, ist es vorteilhaft (aber nicht in jedem Falle notwendig), das Isatinderivat der Formel I getrennt von der zweiten reaktiven Komponente, d.h. der Aminosäure oder dem Oligopeptid bzw. der Verbindungen der Formeln III, IV, V, VIa und VIb, zu konfektionieren.

Die beiden Komponenten (Isatinderivat der Formel I und zweite reaktive Komponente) können dann entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es keine Rolle spielt, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird; zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen.

Besonders vorteilhaft ist es jedoch, alle Komponenten gemeinsam in einer wasserfreien, pulverförmigen Zubereitung zu konfektionieren.

...

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb Haarfärbemittel in Form eines Pulvers enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, und eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Pulverfärbemittel.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Haarfärbemittel, in denen das Isatinderivat der Formel I ausgewählt ist aus N-Allylisatin, N-Hydroxyisatin und N-(2-Sulfoethyl)-isatin und die Aminosäure bzw. das Oligopeptid ausgewählt sind aus Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure, Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, 3,4-Dihydroxyphenylalanin, Serin, Ornithin, Threonin, Glutathion.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel in Form eines Pulvers enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, und mindestens ein aromatisches Amin der Formel III in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Pulverfärbemittel.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Haarfärbemittel, in denen das Isatinderivat der Formel I ausgewählt ist aus N-Allylisatin, N-Hydroxyisatin, N-(2-Sulfoethyl)-isatin und N-(2-Sulfopropyl)-isatin und das aromatische Amin der Formel III ausgewählt ist aus der Gruppe p-Toluylendiamin, 4-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 3,4-Diaminobenzoesäure, 1-(β-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol.

...

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel in Form eines Pulvers enthaltend mind stens ein Isatinderivat der Formel I in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, und mindestens ein aromatisches Amin der Formel IV in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Pulverfärbemittel.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Haarfärbemittel, in denen das Isatinderivat der Formel I ausgewählt ist aus N-Allylisatin, N-Hydroxyisatin, N-(2-Sulfoethyl)-isatin und N-(2-Sulfopropyl)-isatin und das aromatische Amin der Formel IV 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan ist.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel in Form eines Pulvers enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I in einer Menge von 1 bis 90, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, und mindestens ein Aminopyrimidin der Formel V in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Pulverfärbemittel.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Haarfärbemittel, in denen das Isatinderivat der Formel I ausgewählt ist aus N-Allylisatin, N-Hydroxyisatin, N-(2-Sulfoethyl)-isatin und N-(2-Sulfopropyl)-isatin und das Indolderivat der Formel VIa bzw. das Indolinderivat der Formel VIb ausgewählt sind aus 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Diacetoxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 5,6-Dihydroxyindolin.

Die Isatine der Formel I können vorteilhafterweise auch mit Pyridinen wie z. B. 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethyl-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin als zweiter Komponente kombiniert werden.

Im einfachsten Falle enthalten die pulverförmigen Haarfärbemittel

...

außer den beiden reaktiven Komponenten (Isatinderivat der Formel I und Aminosäure oder Oligopeptid bzw. Verbindungen der Formeln III, IV, V, VIa und VIb) lediglich ein wasserlösliches polymeres Verdickungsmittel. Das Verdickungsmittel hat die Aufgabe, der nach Zugabe von Wasser erhaltenen gebrauchsfertigen Haarfärbemittelzubereitung die anwendungstechnisch gewünschte Konsistenz zu verleihen. Geeignete Verdickungsmittel sind z.B. natürliche Gummen, z. B. Guarkernmehl, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen und Pektin, biosynthetische Gummen wie z.B. Xanthan-Gummi und Dextrane, synthetische Gummen wie z.B. Agar-Agar und Algin, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, modifizierte Cellulosemoleküle, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose.

Weitere fakultative Komponenten in dem Pulverhaarfärbemittel sind Metallsalze, z.B. die Acetate, Sulfate, Chloride, Bromide, Carbonate, Glykolate, Lactate oder Gluconate der Alkali-, Erdalkalimetalle sowie von Zink und Mangan-(II), weiterhin Tenside wie z.B. anionische, nichtionogene, amphotere oder zwitterionische bzw. kationische Tenside, haarpflegende Zusätze wie z.B. wasserlösliche kationische Polymere, anionische Polymere, amphotere oder zwitterionische Polymere, Pantothensäure, Vitamine, Pflanzenextrakte, Komplexbildner, Parfümkomponenten sowie Reduktionsmittel wie z.B. Ascorbinsäure.

Zur Bereitung der gebrauchsfertigen Haarfärbemittel-Zubereitung werden 1 bis 30 g, vorzugsweise 3 bis 15 g des Pulvers mit heißem Wasser von 90 bis 100°C auf 100 g aufgefüllt.Zum Lösen des Pulvers können auch Wasser/Alkohol-Gemische oder andere kosmetisch verträgliche Lösungsmittel verwendet werden. Einzelne Bestandteile der Mischung können dabei auch getrennt trocken vermengt und gelagert werden.

...

Nach Abkühlen auf ca. 40°C wird die gebrauchsfertige Haarfärbemittel-Zubereitung auf das Haar aufgebracht und dort 30 Minut n lang belassen. Anschließend wird das Haar gespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo gewaschen.

Als eine besondere Form der Ausfärbung ist es auch möglich, die Komponenten in wäßrigem Medium zum Sieden zu erhitzen und miteinander reagieren zu lassen, das Reaktionsgemisch abzukühlen, den Niederschlag abzufiltrieren und diesen in wäßriger Dispersion als direktziehenden Farbstoff zum Färben der Haare einzusetzen.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

...

Beispiele

Es wurde eine Aufschlämmung von 10 mMol eines Isatins der Formel I und 10 mMol einer zweiten Komponente in 100 ml Wasser bereitet. Die Aufschlämmung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.
In diese Färbelösung wurden bei 30°C 30 Minuten lang zu 90 % ergraute, nicht vorbehandelte Menschenhaare eingebracht. Die jeweiligen Färbetemperaturen, Färbedauern, Farbnuancen und Farbtiefen sind den Tabellen 1 - 3 zu entnehmen.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

-	:	keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
(+)	:	schwache Intensität
+	:	mittlere Intensität
+(+)	:	mittlere bis starke Intensität
++	:	starke Intensität
++(+)	:	starke bis sehr starke Intensität
+++	:	sehr starke Intensität

Tabelle 1

Ausfärbungen mit N-Allylisatin

Zweite Komponente	Färbenuance	Farbtiefe
-	blaßgelb	(+)
2,5-Diaminotoluol H_2SO_4	rotbraun	++(+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin H_2SO_4	dunkelorange	++(+)
3,4-Diaminobenzoesäure	hellbraunorange	+
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol H_2SO_4	braunrot	++(+)
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan 4HCl	dunkelgrau	++(+)
2-Aminomethyl-3-amino-6-methoxy-pyrimidin 2HCl	dunkelgelbgrau	++(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol 2HCl	orange	++
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan 4HCl	beigegrau	+
4-(4-Amino-m-toluidino)-phenol	hellgrauviolett	(+)
N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin H_2SO_4	dunkelviolett	+++
N-Phenyl-p-phenylendiamin HCl	hellbraun	+(+)
4,4'-Diaminodiphenylamin H_2SO_4	dunkelbiolettblau	+++
N-(4-Methoxyphenyl)-p-phenylen-diamin HCl	hellbraun	+(+)
4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure	violettrot	+++
2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrol	gelb	+
1-(o-Aminophenyl)-pyrrol	gelb	+(+)
N-Methylpyrrol	gelb	+(+)
L-Histidin	olivgelb	+

...

Fortsetzung Tabelle 1

Zweite Komponente	Färbenuance	Farbtiefe
L-Arginin	rosa	+
L-Tryptophan	blaßgelb	(+)
Pyrrol	olivgelb	(+)
L-Ornithin HCl	blaßgelb	(+)
2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-pyridin HCl	grünschwarz	+++

Tabelle 2

Ausfärbungen mit N-Hydroxyisatin

Zweite Komponente	Färbenuance	Farbtiefe
-	hellgelb	(+)
p-Toluylendiamin H_2SO_4	kupfer	++
Tetraaminopyrimidin H_2SO_4	orangekupfer	++
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol H_2SO_4	kupfer	++
1,8-Bis-(2,5-Diaminophenoxy-3,6-dioxaoctan 4HCl	violettbraun	++

...

Tabelle 3

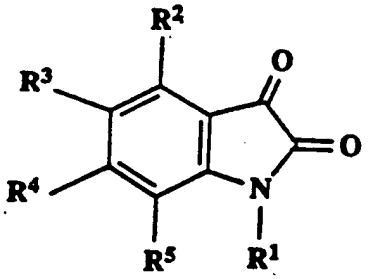
Ausfärbungen mit N-(2-Sulfoethyl)-isatin

Zweite Komponente	Farbnuance	Farbtiefe
-	gelb	+
2,5-Diaminotoluol H_2SO_4	violettrot	++(+)
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin H_2SO_4	dunkelkupfer	++
3,4-Diaminobenzoesäure	gelbbeige	(+)
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol H_2SO_4	kupfer	++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan 4HCl	dunkelgrau	++
2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-pyridin 2HCl	blaßviolett	(+)
2-Aminomethyl-4-aminophenol 2HCl	tiefgelb	++
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan 4HCl	olivgrau	+
N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin H_2SO_4	rotviolett	++(+)
4,4-Diaminodiphenylamin H_2SO_4	dunkelblaugrau	++(+)
4,4-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure	hellviolettrot	+(+)
2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrol	gelbbraun	++
L-Tryptophan	braungelb	+
L-Tyrosin	gelb	+
Pyrrol	blaß	
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin	grünschwarz	+++

...

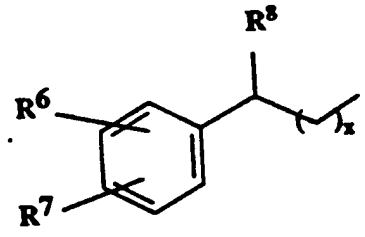
Patentansprüch

1. Verwendung von Isatinderivaten der Formel 1



(I),

wobei R^1 für eine Hydroxy-, eine gegebenenfalls mit C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl substituierte Aminogruppe, eine C_3-C_8-Alkenyl-, Dihydroxy-(C_3-C_6)-alkyl-, Trihydroxy-(C_4-C_6)-alkyl-, Tetrahydroxy-(C_5-C_6)-alkyl-, Pentahydroxy-C_6-alkyl-, C_2-C_4-Aminoalkyl-, C_1-C_4-Sulfoalkylgruppe, einen gegebenenfalls mit C_1-C_4-Alkyl substituierten 2-Furylmethyl-, 2-Thienylmethyl-, 2-Pyridylmethyl-, 3-Pyridylmethyl-, 4-Pyridylmethylrest oder eine Aralkylgruppe der Formel (II) steht



(II),

in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoffe, Halogenatome, Hydroxygruppen, Aminogruppen, die gegebenenfalls

...

mit C_1-C_4-Alkyl oder Phenyl substituiert sein können, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen, Carboxygruppen oder Sulfogruppen stehen und R^8 für Wasserstoff, eine C_1-C_4-Alkylgruppe, oder eine C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppe stehen und x 0,1 oder 2 bedeutet, und R^2, R^3, R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoffe, Hydroxygruppen, Halogenatome, Nitrogruppen, Sulfogruppen, Carboxylgruppen, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen oder NR^9R^{10}-Gruppen bedeuten, wobei R^9 und R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4-Alkylgruppen oder C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen darstellen, und zwei benachbarte Gruppen R^3, R^4 und R^5 auch eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen können, und deren wasserlöslichen Salzen zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

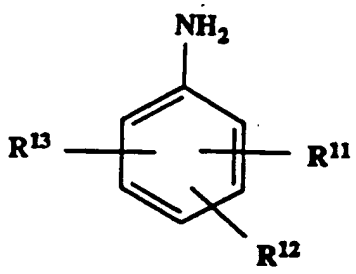
2. Verwendung von Isatinderivaten der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 für eine Allylgruppe, eine Hydroxygruppe oder eine 2-Sulfoethyl- oder -propylgruppe steht und R^2 bis R^5 Wasserstoffe darstellen.

3. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I und mindestens eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminosäure oder das Oligopeptid ausgewählt sind aus der Gruppe Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure, Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, 3,4-Dihydroxyphenylalanin, Serin, Ornithin, Threonin, Glutathion.

...

5. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend mindestens ein Isatinverdivat der Formel I und mindestens ein aromatisches Amin der Formel III



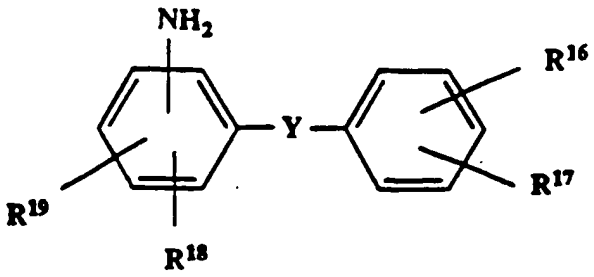
(III),

in der R^{11}, R^{12} und R^{13} Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen, Hydroxygruppen, C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen, C_1-C_4-Aminoalkylgruppen oder $NR^{14}R^{15}$-Gruppen darstellen, wobei R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, Arylgruppen, oder C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen stehen,
wobei zwei der Gruppen R^{11}, R^{12} und R^{13} gemeinsam auch einen ankondensierten Benzolring bilden können, der gegebenenfalls mit C_1-C_4-Alkyl, Hydroxy, Carboxyl, Sulfo, C_1-C_4-Aminoalkyl oder Amino substituiert ist.

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Amin der Formel III ausgewählt ist aus der Gruppe p-Toluylendiamin, 4-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 3,4-Diaminobenzoesäure, 1-(ß-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol.

7. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I und mindestens ein aromatisches Amin der Formel IV

...



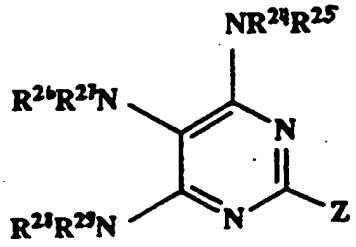
(IV),

wobei Y für eine direkte Bindung oder für eine Gruppe CO, SO, O, S, NR^{20} mit R^{20} gleich Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder C_2-C_4-Hydroxyalkyl oder $O-(CH_2-Z-CH_2-O)_m$ steht, wobei Z für eine direkte Bindung, eine Gruppe CH_2, CHOH oder $CH_2OC_2H_4OCH_2$ steht, und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet oder Y auch eine gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die gegebenenfalls durch OH substituiert sein kann, bedeutet und R^{16}, R^{17}, R^{18} und R^{19} Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen, C_2-C_4-(C_1-C_4-Alkoxy)-alkylgruppen oder Gruppen $NR^{21}R^{22}$ oder OR^{23} darstellen, wobei R^{21}, R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_1-C_4-Alkoxygruppen, C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen oder C_2-C_4-(C_1-C_4-Alkoxy)-alkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß jeweils mindestens eine der Gruppen R^{16} und R^{17} und eine der Gruppen R^{18} und R^{19} eine Gruppe $NR^{21}R^{22}$ oder OR^{23} darstellt.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Amin der Formel IV 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan oder 4,4'-Diaminodiphenylamin ist.

9. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I und mindestens ein Aminopyrimidin der Formel V

...

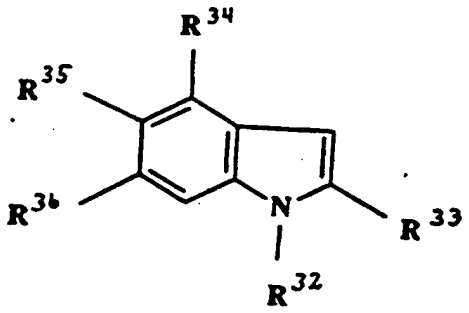


(V),

wobei R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28} und R^{29} unabhängig voneinander Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen oder C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen darstellen und Z für Wasserstoff, eine OH- oder eine $NR^{30}R^{31}$-Gruppe steht, in der R^{30} und R^{31} unabhängig voneinander Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen oder C_2-C_4-Hydroxyalkylgruppen darstellen.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Tetraaminopyrimidin der Formel V die Gruppen R^{24} bis R^{29} Wasserstoffe darstellen.

11. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I und
- mindestens ein Indolderivat der Formel VIa

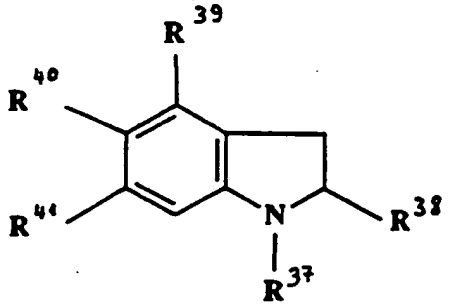


(VIa),

wobei R^{32} Wasserstoff, eine C_1-C_4-Alkyl- oder C_2-C_4-Acylgruppe, R^{33} Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe bedeutet und R^{34}, R^{35} und R^{36} Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_2-C_4-Acyloxygruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen oder C_1-C_4-Alkoxygruppen darstellen, oder

...

- mindestens ein Indolinderivat der Formel VIb



(VIb),

wobei R^{37} Wasserstoff, eine C_1-C_4-Alkyl- oder C_2-C_4-Acylgruppe, R^{38} Wasserstoff oder eine Carboxylgruppe bedeutet und R^{39}, R^{40} und R^{41} Wasserstoffe, C_1-C_4-Alkylgruppen, C_2-C_4-Acyloxygruppen, Hydroxygruppen, Aminogruppen oder C_1-C_4-Alkoxygruppen darstellen.

12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Indolderivat der Formel VIa bzw. das Indolinderivat der Formel VIb ausgewählt ist aus der Gruppe 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Diacetoxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 5,6-Dihydroxyindolin.

13. Haarfärbemittel in Form eines Pulvers enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, und eine Aminosäure oder ein aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebautes Oligopeptid in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Pulverfärbemittel.

14. Haarfärbemittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Isatinderivat der Formel I ausgewählt ist aus N-Allylisatin, N-Hydroxyisatin und N-(2-Sulfoethyl)-isatin und die Aminosäure bzw. das Oligopeptid ausgewählt sind aus Arginin, Cystein, Methionin, Prolin, Tyrosin, Valin, Glycin, Glutaminsäure,

...

Histidin, Asparaginsäure, Alanin, Tryptophan, Cystin, Lysin, Hydroxyprolin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, 3,4-Dihydroxyphenylalanin, Serin, Ornithin, Threonin, Glutathion.

15. Haarfärbemittel in Form eines Pulvers enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, und mindestens ein aromatisches Amin der Formel III in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Pulverfärbemittel.

16. Haarfärbemittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Isatinderivat der Formel I ausgewählt ist aus N-Allylisatin, N-Hydroxyisatin und N-(2-Sulfoethyl)-isatin und das aromatische Amin der Formel III ausgewählt ist aus p-Toluylendiamin, 4-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 3,4-Diaminobenzoesäure, 1-(B-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobezol.

17. Haarfärbemittel in Form eines Pulvers enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, und mindestens ein aromatisches Amin der Formel IV in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Pulverfärbemittel.

18. Haarfärbemittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Isatinderivat der Formel I ausgewählt ist aus N-Allylisatin, N-Hyroxyisatin, N-(2-Sulfoethyl)-isatin und N-(2-Sulfopropyl)-isatin und das aromatische Amin der Formel IV 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan ist.

...

19. Haarfärbemittel in Form eines Pulvers enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I in einer Menge von 1 bis 90, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, und mindestens ein Aminopyrimidin der Formel V in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Pulverfärbemittel.

20. Haarfärbemittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Isatinderivat der Formel I ausgewählt ist aus N-Allylisatin, N-Hydroxyisatin, N-(2-Sulfoethyl)-isatin und N-(2-Sulfopropyl)-isatin und das Aminopyrimidin der Formel V unsubstituiertes Tetraaminopyrimidin ist.

21. Haarfärbemittel in Form eines Pulvers enthaltend mindestens ein Isatinderivat der Formel I in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, und mindestens ein Indolderivat der Formel VIa oder ein Indolinderivat der Formel VIb in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Pulverfärbemittel.

22. Haarfärbemittel nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Isatinderivat der Formel I ausgewählt ist aus N-Allylisatin, N-Hydroxyisatin, N-(2-Sulfoethyl)-isatin und N-(2-Sulfopropyl)-isatin und das Indolderivat der Formel VIa bzw. das Indolinderivat der Formel VIb ausgewählt sind aus 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Diacetoxyindol, 4-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 5,6-Dihydroxyindolin.